

Поступила в редколлегию 01.09.2010

УДК 664.3:547

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», г. Харків
Т.І. МАРЦЕНЮК, хімік, ТОВ «НДЦ водопостачання та якості води»
С.Г. МАЛІК, інженер, НТУ «ХПІ», г. Харків

ОДЕРЖАННЯ МОНО- ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ І МОНОЕТАНОЛАМІДІВ АМІДУВАННЯМ СОЄВОЇ ОЛІЇ

Приведені результати амідування соєвої олії моноетаноламіном свідчать про те, що продуктами реакції є як моно- діацилгліцерини, так і моноетаноламід жирних кислот. Запропоновано хімізм реакції.

There are given results of amidation of soybean oil with monoethanolamine. They testify to the effect that reaction products are as mono - diacylglycerols and fatty acid monoethanolamides. It is offered chemism of reaction.

Сьогодні найбільш привабливими з точки зору попиту є виробництво харчових, косметичних продуктів, гігієнічних та миючих засобів. Їх виробництво потребує наявності певної сировини, яка в нашій країні не виробляється, а є імпортованою. Моно -, діацилгліцерини (МАГ, ДАГ) та алкілоламіді відносяться до такої сировини. Завдяки широкому спектру властивостей їх використовують як емульгатори, поверхнево-активні речовини (ПАР), антисептики, стабілізатори, піноутворювачі, тощо [1]. Технології їх одержання достатньо дорогі в зв'язку з високою вартістю сировини, енергоемністю виробництв, складністю устаткування та багатостадійністю процесів одержання [2]. Тому розробка нових, більш простих технологій одержання МАГ та ДАГ є проблемою технології переробки олійної сировини. Сьогодні відомі дослідження, які стосуються розробки теоретичних основ, зокрема кінетики одержання МАГ і ДАГ за новим напрямком амідування олії амінами [3,4]. В цих роботах досліджено реакції взаємодії соняшникової олії з моноетаноламіном та ріпакової олії з етилендіаміном, де встановлено утворення не тільки МАГ та ДАГ, але й азотовмісних продуктів. Разом з тим не відомо протікання реакції амідування соєвої олії, виробництво якої є багатотоннажним [5]. Тому вивчення амідування соєвої олії є актуальною задачею.

Виходячи з актуальності, метою цього дослідження є вивчення утворення моно-, діацилгліцеринів та азотовмісних сполук амідуванням соєвої олії.

Об'єкт дослідження стосується амідування соєвої олії моноетаноламіном, а предмет дослідження полягає в вивченні закономірностей перетворення триацилгліцеринів в моно-, діацилгліцерини і моноетаноламіді (АА) жирних кислот.

В дослідженні використано соєву олію згідно ДСТУ 4534:2006 [6] з наступними характеристиками: кислотне число 0,4 мг КОН/г, ефірне число 190 мг КОН/г, молекулярна маса триацилгліцеринів (ТАГ) 886 г/моль, колірне число 45 мг йоду/г, масова частка вологи та летких речовин 0,1 %, густина 0,92 г/см³; як

моноетаноламін (МЕА) використано продукт з масовою часткою основної речовини 99,8 % та масовою часткою вологи 0,1%.

Реакційні суміші при взаємодії ТАГів соєвої олії з моноетаноламіном одержано у герметичному реакторі типу ідеального змішування як в [3], при постійному перемішуванні і тривалості синтезу 4 години. Вплив мольного відношення ТАГів соєвої олії:МЕА вивчено в інтервалі від 1:0,5 до 1:2 при температурі 423К. Впродовж реакції відбирались зразки реакційної маси для визначення ступеня перетворення аміну і концентрацій МАГів та гліцерину. Ступінь перетворення аміну розраховано за концентрацією аміну, який не вступив в реакцію, його кількість визначена титруванням в пропанолі-2 [7]. Концентрації гліцерину і МАГ визначено методом періодатного окислення згідно [8]. Хроматографію зразків реакційних мас і зразків свідків проведено з використанням хроматографічних пластин "Силуфол" в системі розчинників хлороформ:ацетон:етанол 91:8:0,2.

Порівнянням результатів тонкошарової хроматографії вихідної сировини, моноацилгліцеринів, моноетаноламиду з реакційною сумішшю встановлено, що до її складу входять МЕА, АА, МАГ, ДАГ(1,2;1,3), жирні кислоти (ЖК) (рис.1).

Необхідно підкреслити те, що до складу вихідної олії входять не тільки триацилгліцерини (ТАГ, але й ДАГ та ЖК з відповідними коефіцієнтами сорбуємості (рис.1). Коефіцієнти сорбуємості МЕА і гліцерину дорівнюють 0 і ці речовини знаходяться на лінії старту. Коефіцієнт сорбуємості МАГ дорівнює 0,135, а коефіцієнт сорбуємості моноетаноламиду пальмітинової кислоти – 0,09.

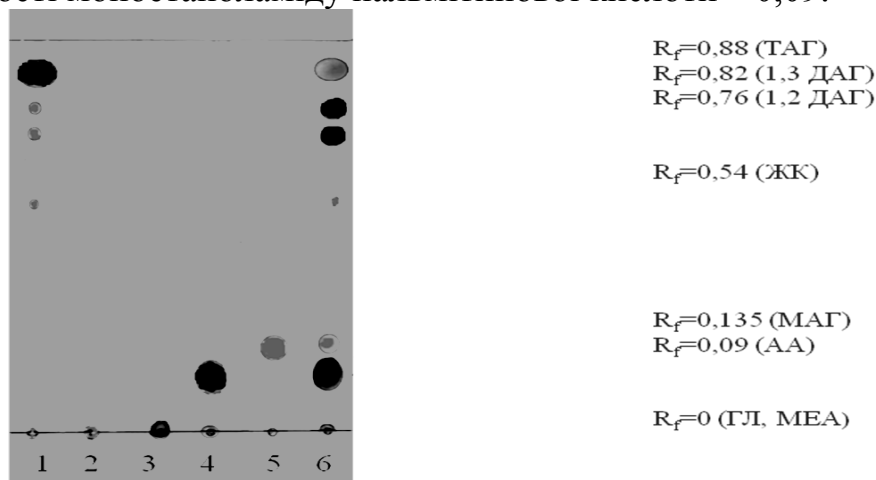
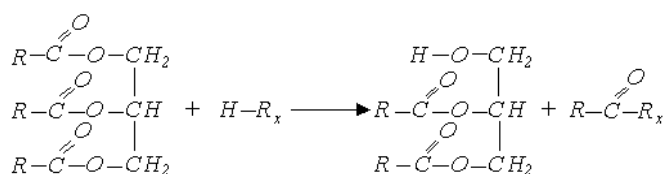
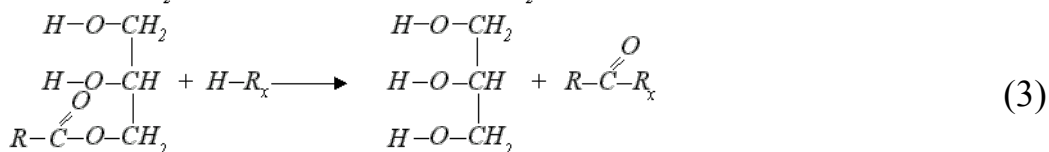
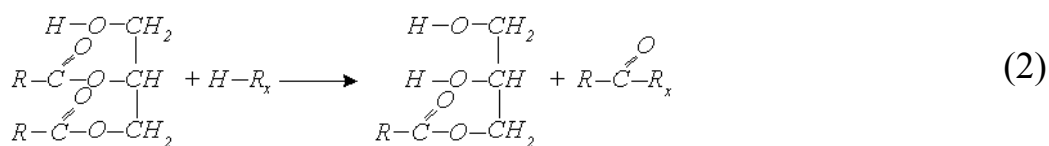


Рис. 1 - Хроматограми зразків-свідків та реакційної суміші, де зліва направо: 1 - соєва олія; 2 - гліцерин; 3 - моноетаноламін; 4 - моноетаноламід пальмітинової кислоти; 5 - моноацилгліцерин; 6 - реакційна суміш, яка отримана взаємодією соєвої олії з моноетаноламіном.

Виходячи з компонентного складу реакційних мас, хімізм амідування ТАГ соєвої олії моноетаноламіном можна представити наступними хімічними реакціями:



(1)



де R_x - $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$;

На основі одержаних поточних концентрацій МЕА, гліцерину, МАГ з врахуванням хімізму і матеріального балансу розраховані концентрації інших компонентів реакційних мас (табл.1), які отримано при мольному відношенні ТАГ:МЕА 1:0,5 і температурі 423 К.

Таблиця 1 – Концентрація компонентів реакції в залежності від часу при температурі 423 К і мольному відношенні ТАГ:МЕА 1:0,5

Час, с	Концентрації компонентів, мольні частки					
	МЕА	ТАГ	АА	ДАГ	МАГ	Гл
0	0,332	0,668	0,000	0,000	0,000	0,000
300	0,277	0,638	0,055	0,012	0,012	0,006
600	0,243	0,613	0,089	0,028	0,021	0,007
1200	0,200	0,584	0,132	0,045	0,031	0,008
1800	0,152	0,552	0,180	0,060	0,048	0,008
3600	0,104	0,508	0,228	0,100	0,052	0,008
5400	0,076	0,489	0,256	0,112	0,058	0,009
7200	0,058	0,475	0,274	0,121	0,062	0,009
9000	0,051	0,474	0,280	0,119	0,065	0,010
10800	0,049	0,473	0,282	0,118	0,067	0,010
14400	0,048	0,473	0,284	0,117	0,067	0,011

Зміни концентрації компонентів реакційних мас свідчать про те, що в кінці реакції концентрація ТАГ зменшується з 67 % до 47 %, тобто в реакцію вступає всього 29,2 % ТАГ. Концентрація МЕА зменшується з 33 % до 5 %. Це вказує на те, що на реакцію витрачено 85,5 % взятого МЕА. При цьому утворюється 1 % гліцерину, 6,7 % МАГ, 11,7 % ДАГ та 28,4 % алкілоламиду.

З часом (рис.2) концентрації МЕА і ТАГ плавно зменшуються. При цьому швидкість зникнення реагентів впродовж перших 2000 с. більша, ніж в наступний період. В перший період реакції спостерігається зростання концентрацій МАГ, АА, ДАГ та гліцерину, після чого швидкість реакції їх утворення сповільнюється. Необхідно відмітити, що швидкість зникнення МЕА дещо більша ніж швидкість зникнення ТАГ. Перехід МВ реагентів від 1:0,5 до 1:1 не змінює загальних закономірностей (рис.3). Інтервал більш швидкого періоду взаємодії реагентів і утворення продуктів реакції зміщується ближче до 4000 с. при зменшенні в кінці

реакції концентрації ТАГ на 60 %, МЕА на 92 % з паралельним утворенням 45,7 % АА, 9,6 % МАГ, 16,8 % ДАГ, 3,2 % гліцерину (табл.2). При збільшенні МВ реагентів до 1:2 (рис.4) не відмічено суттєвого впливу на інтервал першого періоду взаємодії ТАГ з МЕА. Разом з тим в кінці реакції спостерігається зменшення концентрації МЕА на 72,5 %, а ТАГ на 98,9 %. При цьому концентрація алкілоламіду збільшується до 48,4 %, ДАГ до 22 %, гліцерину до 4,4 %, МАГ до 6,6 % (табл.2).

Таблиця 2 – Зміни ступеня перетворення (СП) ТАГ і МЕА та концентрацій продуктів при різних МВ реагентів і температурі 423 К.

МВ ТАГ:МЕА	СП, %		Концентрації компонентів, %			
	ТАГ	МЕА	МАГ	ДАГ	АА	Гл
1:0,5	29,2	85,5	6,7	11,7	28,4	1
1:1	60	92	9,6	16,8	45,7	3,2
1:2	98,9	72,5	6,6	22	48,4	4,4

Як видно (табл.2) при зміні МВ реагентів відбувається перерозподіл продуктів реакції в реакційній суміші. Очевидно, що варіюванням МВ реагентів можна скореговувати амідування на отримання в більшій мірі того чи іншого продукту реакції. Різні швидкості реакції на початковій і наступній стадіях дають можливість зробити припущення про те, що на цих стадіях протікають різні реакції, як це й витікає з наведеного хімізму перетворень вихідної сировини.

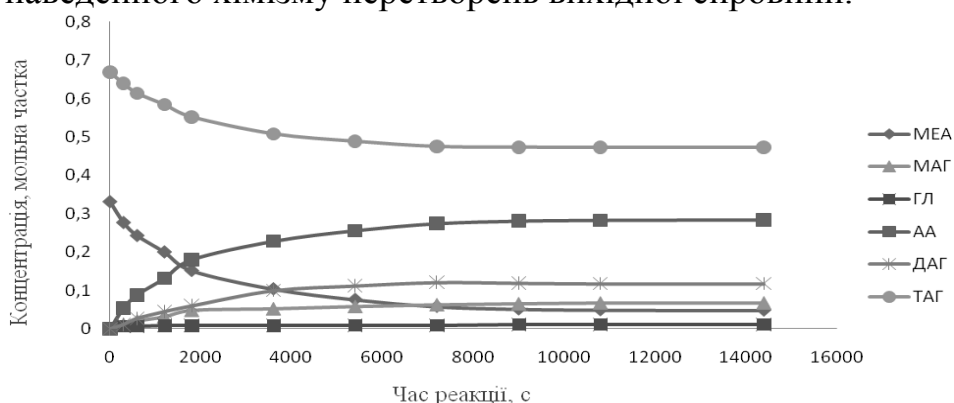


Рис. 2 – Залежність зміни компонентного складу реакційної маси при мольному відношенні ТАГ соєвої олії з МЕА 1:0,5 та температурі 423 К

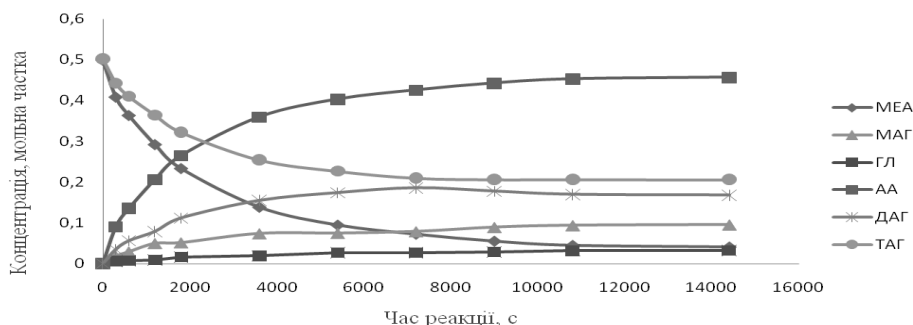


Рис. 3 – Залежність зміни компонентного складу реакційної маси при мольному відношенні ТАГ соєвої олії з МЕА 1:1 та температурі 423 К

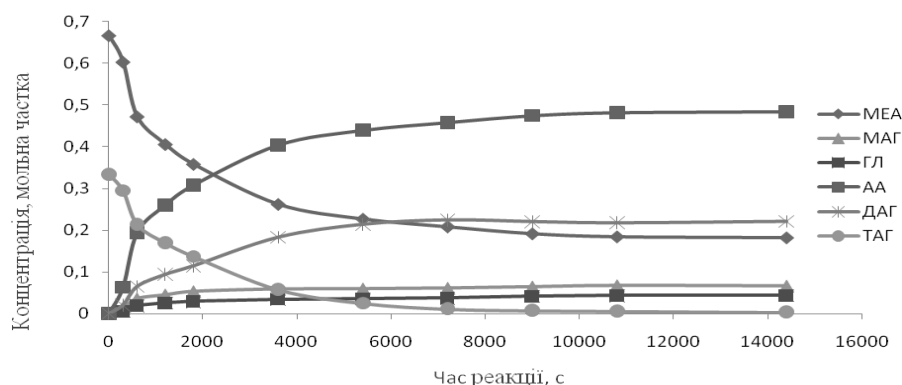


Рис. 4 – Залежність зміни компонентного складу реакційної маси при мольному відношенні ТАГ соєвої олії з МЕА 1:2 та температурі 423 К

Висновки:

1. Вивченням компонентного складу продуктів реакції триацилгліцеринів соєвої олії з моноетаноламіном встановлено утворення моноацилгліцеринів, діацилгліцеринів, моноетаноламідів жирних кислот і гліцерину.
2. Показано, що з часом реакції спостерігається як мінімум два різних періоди, що відрізняються швидкістю зникнення реагентів і утворення продуктів реакції.
3. Доведено, що при збільшенні мольного відношення реагентів збільшується ступінь перетворення триацилгліцеринів, а ступінь перетворення моноетаноламіну характеризується максимумом.
4. Змінами мольного відношення реагентів і часу взаємодії можна скеровувати процес на переважне одержання того чи іншого продукту.

Список літератури: 1. Горяев М.И. Синтез и применение моноглицеридов. – Алма-Ата.:Наука, 1975. – 135 с. 2. Ковалев В.М. Проблемы промышленности моющих и чистящих средств в Украине и других странах СНГ относительно обеспечения ПАВ // Хімічна промисловість України. – 1998. - № 6. – С. 9 – 12. 3. Мельник А.П., Матвеева Т.В. Технологія отримання моноетаноламідів із олій та жирів. // Вестник НТУ „ХПИ”. – 2002. – № 2, Ч.1. – С. 89-93. 4. Діхтенко К. М. Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуванням ріпакової олії: автореф. Дис. На здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.06 “Технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів” / К. М. Діхтенко. – Харків, 2008. – 21 с. 5. Тимошенко Л.М., Пирог О.В., Кухаренко А.П. Розвиток світового ринку рослинних олій та перспективи участі на ньому України.// Економічний простір. – 2008. – №13. – С. 26 – 37. 6. ДСТУ 4534:2006. Олія соєва. Технічні умови. Київ: ДЕРЖСПОЖИВСТАНДАРТ УКРАЇНИ, 2007. – С. 5-9. 7. Мельник А.П., Чумак О.П., Березка Т.О. Практикум з хімії та технології поверхнево-активних похідних вуглеводневої сировини: навч. посібник – Харьков: Курсор, 2004. – 277 с. 8. Сиггн С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М: Химия, 1983. – С. 149 - 150. 9. Кейтс М. Техника липидологии – М., 1975.

Поступила в редколлегию 01.09.2010